

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-104648

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 31/36		9155-4H	C 0 7 C 31/36	
B 0 1 J 31/22			B 0 1 J 31/22	X
C 0 7 C 29/145			C 0 7 C 29/145	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-262693

(22) 出願日 平成7年(1995)10月11日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 市川 修治

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 岩根 寛

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化ケトンの水素化方法

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン化ケトンの水素化方法の提供。

【解決手段】 ハロゲン化ケトン置換シクロペンタジエノン化合物を配位子に有するルテニウム錯化合物の存在下に水素化することによりハロゲン化アルコールを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化ケトンを経触媒の存在下で水素化する方法において、触媒として置換シクロペンタジエン化合物を配位に有するルテニウム錯化合物を用いることを特徴とするハロゲン化ケトンの水素化方法。

【請求項2】 ハロゲン化ケトンが $\alpha$ -クロロケトンであり、水素化生成物が $\alpha$ -クロロアルコールである請求項1に記載のハロゲン化ケトンの水素化方法。

【請求項3】 ハロゲン化ケトンが1, 3-ジクロロアセトンであり、水素化生成物が1, 3-ジクロロ-2-プロパノールである請求項1に記載のハロゲン化ケトンの水素化方法。

【請求項4】 ハロゲン化ケトンが1-クロロアセトンであり、水素化生成物が1-クロロ-2-プロパノールである請求項1に記載のハロゲン化ケトンの水素化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化ケトンの水素化方法に関する。ハロゲン化ケトン、例えば $\alpha$ -クロロケトンを経水素化することにより得られる、 $\alpha$ -クロロアルコールは、医薬、農薬を初めとする各種有機化合物の中間体として有用である。特に1, 3-ジクロロアセトンを経水素化することにより得られる1, 3-ジクロロ-2-プロパノールは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム或いは石灰乳によって容易に脱塩化水素が可能であり、エポキシ樹脂や合成ゴムの原料であるエピクロヒドリンの製造用中間体として有用である。

【0002】

【従来の技術】ケトン類やアルデヒド類を経還元すればアルコール類が得られるが、それらが炭素と塩素の結合を含むとき、特にカルボニル基の $\alpha$ 位にクロル基を有するときはその部分の還元も起きやすいので、カルボニル基部分のみを選択的に水酸基に還元することは、それほど容易ではない。米国特許第4, 024, 193号明細書には $\alpha$ 位にクロル基等のハロゲン基又は水酸基を有するアセトン或いはアセトフェン誘導体を、ルテニウムトリフェニルホスフィン錯体及び強酸存在下水素還元することにより対応するアルコール体を経還元する方法について開示されている。しかしながら、本特許明細書実施例には、原料ケトン体に対し触媒であるルテニウムトリフェニルホスフィン錯体をモル比で0.012以上と高濃度で使用しており、しかも、 $\alpha$ 位にハロゲン基又は水酸基を有するアセトン誘導体を原料に用いた場合、収率、選択率等の記載はなされていない。我々の検討では、ルテニウムトリフェニルホスフィン錯体を触媒に用いた本還元反応は、活性が著しく低いことが明らかとなり（比較例）、工業的な $\alpha$ -クロロケトンの水素化方法としては不満足である。

【0003】特公平7-23332号公報には1, 3-

ジクロロアセトンとイソプロパノールとをアルミニウムイソプロポキシドの存在下に反応させることを特徴とする1, 3-ジクロロ-2-プロパノールの製造法について記載されている。本法はアルミニウムイソプロポキシドの触媒作用によってイソプロパノールの水素原子がジクロロアセトン（以下DCAと略す）へ移動して、DCAを経ジクロロプロパノール（以下DCPと略す）に変換するという、公知のメルワイン-ポンドルフ-バリー還元（例えばA. L. ワイルズ、オーガニック リアクションズ（Organic Reactions）第2巻、第178頁（1944）；ジョンワイリー アンド サンズ、インコーポレーション（ニューヨーク）（JOHN WILEY & SONS, INC (New York)）を利用したものである。

【0004】このアルミニウムイソプロポキシドを用いた還元反応は、目的DCPを高い選択率で与えるものの、触媒のアルミニウムイソプロポキシドは水分によって分解し、その分解生成物は更にDCAやDCPの分解等の副反応を誘発するので、還元反応中は系内への水分の混入を極力低減する必要がある。また、DCAに対するアルミニウムイソプロポキシドのモル比は0.01~1が好ましい使用例であるが、特公平7-23332号公報に記載されているように、DCAに対するアルミニウムイソプロポキシドのモル比が0.01で反応を実施した場合反応速度が著しく低下する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上のごとく、上記方法はアルミニウムイソプロポキシドを経触媒に用い、DCPを経製造するためには比較的大量の高価な触媒を使用し、且つ通常数百ppm程度水分を含有するイソプロパノールを経反応に先立ち脱水処理を行い数十ppm程度に減じてやること、並びに反応実施中水分が混入しないよう厳密に管理することが必要となり、工業的なDCPの製造方法としては満足できるものではないという問題点がある。本発明の目的は、工業的に有利にハロゲン化ケトンを経水素化し、対応するハロゲン化アルコールを経製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を経解決するために、反応系に含まれる水分、酸素又は熱等に安定で、穏和な条件で、高い活性を有し且つカルボニル基に対して高い選択性を有するハロゲン化ケトン用水素化触媒を経種々検討した結果、置換シクロペンタジエン化合物を配位に有するルテニウム錯体を経水素化触媒として用いることにより課題が解決されることを見出し本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、ハロゲン化ケトンを経触媒の存在下で水素化する方法において、触媒として置換シクロペンタジエン化合物を配位に有するルテニウム錯化合物を用いることを特徴とするハロゲン化ケトンの水素化方法にある。なお、置換シクロペ

ンタジエノン化合物を配位子に有するルテニウム錯体を水素化触媒として用い、 $\alpha$ -クロロケトン還元し対応する $\alpha$ -クロロアルコールを製造した例は、現在まで知られていない。以下、本発明の水素化方法について詳細に説明する。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

(原料) 本発明において原料として用いられるハロゲン化ケトンの中好ましいのはクロロケトンであり、本発明は特に $\alpha$ -クロロケトンの場合に好適であるので、以下、 $\alpha$ -クロロケトンを例に本発明を説明する。原料の $\alpha$ -クロロケトンとは、カルボニル基の隣接炭素にクロル基の導入されたケトンを意味する。導入されるクロル基の数は特に制限を受けず通常1から6の整数で示される。カルボニル基の両端の置換基はアルキル基、アルキル基の組合わせ及びアルキル基、アリール基の組合わせいずれでも差し支えない。かかる $\alpha$ -クロロケトンとしては、1-クロロアセトン、1, 3-ジクロロアセトン、1-クロロ-2-プロパノン、2-クロロ-3-プロパノン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノン、 $\alpha$ -クロロアセトフェノン、2-クロロシクロヘキサノン、2, 6-ジクロロシクロヘキサノン、1, 1-ジクロロアセトン、1, 1, 1-トリクロロアセトン、1, 1, 3-トリクロロアセトン、1, 1, 3, 3-テトラクロロアセトン、ヘキサクロロアセトン等が挙げられる。本発明によれば、かかる $\alpha$ -クロロケトンを原料として用いることにより対応する $\alpha$ -クロロアルコール体が高収率で得られる。好ましくは、隣接炭素に1個クロル基が導入された、 $\alpha$ -クロロケトンを原料として用いた場合であり、かかる $\alpha$ -クロロケトンとしては、1-クロロアセトン、1, 3-ジクロロアセトン、1-クロロ-2-プロパノン、2-クロロ-3-プロパノン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノン、 $\alpha$ -クロロアセトフェノン、2-クロロシクロヘキサノン、2, 6-ジクロロシクロヘキサノン等が挙げられる。特に好ましくは、1-クロロアセトン、1, 3-ジクロロアセトンであり、穏和な条件で活性、選択性高く対応する $\alpha$ -クロロアルコール体を高収率で得ることができる。

【0008】原料 $\alpha$ -クロロケトンは、クロル基の置換度及びカルボニル基の両端の置換基がアルキル基、アルキル基の組合わせの場合、クロル基の置換する炭素の位置等により、様々な方法で製造されるが、一般的には、ケトンを塩素ガス、塩化スルフルルおよび塩化銅(II)等の塩素化剤でクロロ化することにより容易に製造可能である。例えば、1-クロロアセトンはアセトンと塩素ガスとの反応により(例えば、特開昭62-134178号公報)、また1, 3-ジクロロアセトンは塩化ヨウ素あるいはヨウ素存在下アセトンと塩素ガスとの反応により(例えば、特公平7-23332号及び特開昭54-130511号各公報)工業的に製造可能である。

【0009】(触媒) 本発明の方法においては触媒として置換シクロペンタジエノン化合物を配位子に有するルテニウム錯化合物が用いられる。ここで配位子として用いる置換シクロペンタジエノンとは、2, 4-シクロペンタジエノンの2, 3, 4, 5位に置換基が導入された化合物を意味しており、置換基は、水素、ハロゲン、アルキル、アリール等のような置換基が導入されていても差し支えない。好ましくはアルキル基及びアリール基であり、特に好ましくは、フェニル基及び置換基又は官能基を有するフェニル基であり、またフルオロアルキル基である。このような置換基としては、フェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、4-フルオロフェニル、2, 4-クロロフェニル、2, 4-メトキシフェニル、2, 4-フルオロフェニル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル等が挙げられる。これらを配位子に有するルテニウム錯化合物は、穏和な条件で、高い活性及び水素化選択性を示す。

【0010】また、導入される置換基の種類は、2, 3, 4, 5位のそれぞれが同一であっても又異なっても差し支えない。該ルテニウム錯化合物については、単核及び多核錯体として既に幾つか知られているが、本発明の方法ではこれら従来公知のルテニウム錯化合物が使用可能である。具体的には $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{CO})_2\text{H}(\mu-\text{H})(\text{CO})_4\text{Ru}_2$ 、 $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{CO})\text{Ru}(\text{CO})_3$ 、 $[(\text{CF}_3)_4\text{C}_4\text{CO}]\text{Ru}(\text{CO})_3$ 、 $[(4-\text{ClC}_6\text{H}_4)_4\text{C}_4\text{CO}]\text{Ru}(\text{CO})_3$ 、 $[2, 5-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-3, 4-(4-\text{MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{C}_4\text{CO}]\text{Ru}(\text{CO})_3$ 、 $[2, 5-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-3, 4-(4-\text{FC}_6\text{H}_4)_2\text{C}_4\text{CO}]\text{Ru}(\text{CO})_3$ 、 $[(4-\text{ClC}_6\text{H}_4)_4\text{C}_4\text{CO}]_2\text{H}(\mu-\text{H})(\text{CO})_4\text{Ru}_2$ 、 $[2, 5-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-3, 4-(4-\text{MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{C}_4\text{CO}]_2\text{H}(\mu-\text{H})(\text{CO})_4\text{Ru}_2$ 、 $[2, 5-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-3, 4-(4-\text{FC}_6\text{H}_4)_2\text{C}_4\text{CO}]_2\text{H}(\mu-\text{H})(\text{CO})_4\text{Ru}_2$ 等が挙げられる。これらは公知の方法(例えば、N. メナシュ等、オルガノメタリックス(Organometallics)第10巻、第3885頁(1991))で合成することができる。また、これまで報告されていない置換シクロペンタジエノン化合物を配位子に有するルテニウム錯化合物も用いることができる。ルテニウム錯化合物とはルテニウムの有機金属化合物を意味し、その定義は現在広く知られているが(例えば、1991年裳華房発行、山本明夫著、有機金属化学第6頁)、主としてルテニウムと有機基(配位子)が金属-炭素の直接結合により結び付いた化合物を意味する。使用できるルテニウム錯化合物中のルテニウム原子の形式酸化数は特に限定されず、また置換シクロペンタジエノン化合物以外の配位子である有機基の種類、数は限定されない。かかるルテニウム配位子としては一酸化炭素、ハロゲン、ヒドリドが好まし

い。特に一酸化炭素、ヒドリドが好ましく、温和な条件で効率よく酸化エステル化反応が進行する。触媒の使用量は、原料の $\alpha$ -クロロケトンに対して、0.0000001~1 (モル比)、好ましくは0.0000001~0.01 (モル比)の範囲である。触媒は、反応生成物と蒸留、抽出等の一般の方法で分離され、繰返し使用することができる。

【0011】(溶媒)本発明の反応は、特に溶媒を使用せずに実施することができるが、使用するルテニウム錯化合物が原料 $\alpha$ -クロロケトンに難溶性の場合、これを溶解するため、またその他の必要に応じて適当な溶媒中で実施することができる。これらの溶媒としては、例えばヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチロラクトン等のエステル類などを挙げることができる。これら溶媒の使用量は特に制限はなく任意である。

【0012】(反応方法)本反応は水素ガス存在下で実施される。水素ガスの分圧は1気圧以下でも十分反応は進行するが、より高い反応速度を得るために、通常より高い圧力で実施されることがある。また、 $\alpha$ -クロロケトンのカルボニル基の水素化の選択性を十分なものとするためには、余り高い圧力を採用することは好ましくない。従って、通常実施される水素ガスの圧力は、0.2~150バール、好ましくは0.5~100バールの範囲である。なお、水素ガスは必ずしも純度の高いものでなくとも、必要に応じて目的反応を妨害しない不活性ガス、例えば窒素、二酸化炭素、アルゴン等を任意の割合で混合することができる。

【0013】反応の進行は室温でも認められるが、より高い反応速度を得るために通常加熱下を実施される。反応温度は一般に、10~200℃、好ましくは20~150℃の範囲である。反応時間は反応の条件により変化する。一般にはガスの吸収が認められなくなった時点を超えての終了点と見做す。一般的には、0.1~50時間、好ましくは0.2~30時間の範囲である。

【0014】本発明の製造方法により得られる反応生成物は、 $\alpha$ -クロロアルコールである。更に詳しくは、 $\alpha$ -クロロケトンのカルボニル基が水素化され、水酸基になることにより生じる、第二級アルコールであり、また、水酸基の隣接炭素には原料 $\alpha$ -クロロケトンに由来するクロル基を有する $\alpha$ -クロロアルコールである。クロル基の還元に伴う、脱クロル化物は殆んど生成せず、目的 $\alpha$ -クロロアルコールを高選択率、高収率で得ることができる。触媒を含む反応混合物からの生成物の分離は、蒸留、抽出、吸着等の公知の方法で行うことができる。

【0015】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明の方法を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、生成物は、ガスクロマトグラフィーを用い、ノナンを内部標準物質とした内部標準法によって定量分析し、下式により転化率および選択率を求めた。

【0016】

【数1】

$$\text{転化率} = 100 \times \frac{\text{反応した } \alpha\text{-クロロケトン (モル数)}}{\text{仕込んだ } \alpha\text{-クロロケトン (モル数)}} \quad \text{【数2】}$$

$$\text{選択率 (\%)} = 100 \times \frac{\text{生成した } \alpha\text{-クロロアルコール (モル数)}}{\text{反応した } \alpha\text{-クロロケトン (モル数)}} \quad \text{【数3】}$$

また、例中で用いたターンオーバー数は下式に従って計算した。

$$\text{ターンオーバー数} = \frac{\text{生成した } \alpha\text{-クロロアルコール (モル数)}}{\text{仕込んだルテニウム触媒のモル数}} \quad \text{【数4】}$$

【0019】実施例1

内容積100mlのガラス製オートクレーブに、攪拌子、 $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{CO})_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_4\text{Ru}_2 \cdot 3.5\text{mg}$  (0.0034ミリモル)、1,3-ジクロロアセトン884.5mg (6.90ミリモル)、溶媒としてトルエン2.69g及び分析用内部標準物質として、ノナン0.17gを仕込み、密封した後、水素ガスで系内気相を置換した後、4バールまでこのガスを圧入した。攪拌しつつ、80℃で3.5時間の反応を行っ

た。この間、吸収される水素ガスは外部から補給し、反応器の圧力は所定の圧力に保った。反応器を室温に冷却し開封して得た均一な溶液をガスクロマトグラフィーにより定量した。その結果、1,3-ジクロロアセトンは完全に消失し、1,3-ジクロロ-2-プロパノール884.5mg (6.76ミリモル)が生成した。原料1,3-ジクロロアセトンの転化率は100%であり、1,3-ジクロロ-2-プロパノールの選択率は98.0%又、ターンオーバー数は1987 (モル/モル)であつ

た。

#### 【0020】実施例2

ステンレス製オートクレーブ (内容積30ml) に、攪拌子、 $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{CO})_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_4\text{Ru}_2$  3.7mg (0.0036ミリモル)、1, 3-ジクロロアセトン871.5mg (6.79ミリモル)、溶媒としてトルエン2.86g及び分析用内部標準物質として、ノナン0.20gを仕込み、密封した後、水素ガスで系内気相を置換した後、8バールまでこのガスを圧入した。攪拌しつつ、80℃で1.5時間の反応を行った。この間、吸収されるガスは外部から補給し、反応器の圧力は所定の圧力に保った。反応器を室温に冷却し開封して得た均一な溶液をガスクロマトグラフィーにより定量した。その結果、1, 3-ジクロロアセトンは完全に消失し、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール811.2mg (6.29ミリモル) が生成した。原料1, 3-ジクロロアセトンの転化率は100%であり、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールの選択率は92.6%又、ターンオーバー数は1749 (モル/モル) であった。

#### 【0021】実施例3

ステンレス製オートクレーブ (内容積30ml) に、攪拌子、 $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{CO})_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_4\text{Ru}_2$  1.5mg (0.0015ミリモル)、1, 3-ジクロロアセトン1899.0mg (14.80ミリモル)、溶媒としてトルエン8.81g及び分析用内部標準物質として、ノナン0.24gを仕込み、密封した後、水素ガスで系内気相を置換した後、40バールまでこのガスを圧入した。攪拌しつつ、80℃で7.0時間の反応を行った。この間、吸収されるガスは外部から補給し、反応器の圧力は所定の圧力に保った。反応器を室温に冷却し開封して得た均一な溶液をガスクロマトグラフィーにより定量した。その結果、1, 3-ジクロロアセトン343.0mg (2.70ミリモル)、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール1420.6mg (11.01ミリモル) が生成した。原料1, 3-ジクロロアセトンの転化率は91.0%であり、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールの選択率は91.0%又、ターンオーバー数は7555 (モル/モル) であった。

#### 【0022】実施例4

ステンレス製オートクレーブ (内容積30ml) に、攪拌子、 $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{CO})_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_4\text{Ru}_2$  1.5mg (0.0015ミリモル)、1, 3-ジクロロアセトン1895.6mg (14.78ミリモル)、溶媒としてトルエン7.85g及び分析用内部標準物質として、ノナン0.24gを仕込み、密封した後、水素ガスで系内気相を置換した後、100バールまでこのガスを圧入した。攪拌しつつ、80℃で6.0時間の反応を行った。この間、吸収されるガスは外部から補給し、反応器の圧力は所定の圧力に保った。反応器を

室温に冷却し開封して得た均一な溶液をガスクロマトグラフィーにより定量した。その結果、1, 3-ジクロロアセトン542.9mg (4.27ミリモル)、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール1263.0mg (9.79ミリモル) が生成した。原料1, 3-ジクロロアセトンの転化率は71.1%であり、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールの選択率は91.0%又、ターンオーバー数は6718 (モル/モル) であった。

#### 【0023】実施例5

ガラス製オートクレーブ (内容積100ml) に、攪拌子、 $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{CO})_2\text{H}(\mu\text{-H})(\text{CO})_4\text{Ru}_2$  3.5mg (0.0034ミリモル)、1, 3-ジクロロアセトン865.2mg (6.74ミリモル)、溶媒としてトルエン4.17g及び分析用内部標準物質として、ノナン0.19gを仕込み、密封した後、水素ガスで系内気相を置換した後、10バールまでこのガスを圧入した。攪拌しつつ、50℃で6.0時間の反応を行った。この間、吸収されるガスは外部から補給し、反応器の圧力は所定の圧力に保った。反応器を室温に冷却し窒素気流下で採取した試料のガスクロマトグラフィーによる定量分析を行った。その結果、1, 3-ジクロロアセトン27.1mg (0.21ミリモル)、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール772.53mg (5.99ミリモル) が生成した。原料1, 3-ジクロロアセトンの転化率は91.0%であり、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールの選択率は91.7%又、ターンオーバー数は1761 (モル/モル) であった。

【0024】この反応液に、トルエン1.55gに溶解した1, 3-ジクロロアセトン875.0mg (6.89ミリモル) を加え、上記と同様な操作で前処理し、水素ガス圧10バール、50℃、8.0時間反応を行った。反応器を室温に冷却し窒素気流下で採取した試料をガスクロマトグラフィーで定量分析した。その結果、1, 3-ジクロロアセトンは完全に消失し、通算で1, 3-ジクロロ-2-プロパノール1702.0mg (13.19ミリモル) が生成していた。原料1, 3-ジクロロアセトンの転化率は100.0%であり、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールの選択率は97.3%又、ターンオーバー数は3880 (モル/モル) であった。更に、トルエン1.77gに溶解した1, 3-ジクロロアセトン883.0mg (6.95ミリモル) 反応液に加え、上記と同様な操作で前処理し、水素ガス圧10バール、50℃、7.0時間反応を行った。反応器を室温に冷却し窒素気流下で採取した試料をガスクロマトグラフィーで定量分析した。その結果、1, 3-ジクロロアセトンは完全に消失し、通算で1, 3-ジクロロ-2-プロパノール2559.5mg (19.84ミリモル) が生成していた。原料1, 3-ジクロロアセトンの転化率は100.0%であり、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールの選択率は97.0%又、ターンオーバー数は

5834 (モル/モル) であった。

【0025】この反応液に、トルエン3.89gに溶解した1,3-ジクロロアセトン2227mg (17.53ミリモル)を加え、上記と同様な操作で前処理し、水素ガス圧10バール、50℃、12.0時間反応を行った。反応器を室温に冷却し窒素気流下で採取した試料をガスクロマトグラフィーで定量分析した。その結果、1,3-ジクロロアセetonは完全に消失し、通算で1,3-ジクロロ-2-プロパノール4560.4mg (35.35ミリモル)が生成していた。原料1,3-ジクロロアセトンの転化率は100.0%であり、1,3-ジクロロ-2-プロパノールの選択率は93.5%又、ターンオーバー数は10395 (モル/モル)であった。

#### 【0026】実施例6

ステンレス製オートクレープ (内容積30ml) に、攪拌子、 $(Ph_4C_4CO)_2H(\mu-H)(CO)_4Ru_2$  3.5mg (0.0034ミリモル)、1-クロロアセトン641.4mg (6.59ミリモル)、溶媒としてトルエン2.85g及び分析用内部標準物質として、ノナン0.20gを仕込み、密封した後、水素ガスで系内気相を置換した後、8バールまでこのガスを圧入した。攪拌しつつ、80℃で4.0時間の反応を行った。この間、吸収されるガスは外部から補給し、反応器の圧力は所定の圧力に保った。反応器を室温に冷却し開封して得た均一な溶液をガスクロマトグラフィーにより定量した。その結果、1-クロロアセトン149.2mg (1.61ミリモル)、1-クロロ-2-プロパノール

462.3mg (4.89ミリモル)が生成した。原料1-クロロアセトンの転化率は75.5%であり、1-クロロ-2-プロパノールの選択率は98.3%又、ターンオーバー数は1438 (モル/モル)であった。

#### 【0027】比較例1

ガラス製オートクレープ (内容積100ml) に、攪拌子、 $RuCl_2(PPh_3)_3$  15.1mg (0.0158ミリモル)、1,3-ジクロロアセトン757.1mg (5.90ミリモル)、水1000mg、溶媒としてN-メチルピロリドン4.95g、2-メトキシエタノール7.11g及び分析用内部標準物質として、ノナン0.22gを仕込み、密封した後、水素ガスで系内気相を置換した後、5バールまでこのガスを圧入した。攪拌しつつ、80℃で4.0時間の反応を行った。この間、吸収されるガスは外部から補給し、反応器の圧力は所定の圧力に保った。反応器を室温に冷却し窒素気流下で採取した試料のガスクロマトグラフィーによる定量分析を行った。その結果、1,3-ジクロロアセトン747.6mg (5.89ミリモル)、1,3-ジクロロ-2-プロパノールは生成していなかった。原料1,3-ジクロロアセトンの転化率は0.26%であり、1,3-ジクロロ-2-プロパノールの選択率は0%又、ターンオーバー数は0 (モル/モル)であった。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明の方法によれば、温和な条件で、工業的に有利にハロゲン化ケトン特に $\alpha$ -クロロケトンに水素化することが可能となり、これにより対応する $\alpha$ -クロロアルコールを製造することができる。